JP-06289644

```
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.
010100737
WPI ACC No: 1995-001990/ 199501
XRAM ACC No: C95-002581
XRPX Acc No: N95-005993
  for electrophotography - contains binder resin having plant-type wax and
  biodegradable resin and is pollutant free
Patent Assignee: TOMOEGAWA SEISHISHO KK (TOMO
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:
Patent No
               Kind
                       Date
                                Applicat No
                                                         Date
                                                 Kind
                                                                   Week
JP 6289644
                                JP 9378349
                     19941018
                                                       19930405
                                                                  199501
                                                  Α
JP 2597452
                    19970409 JP 9378349
                В2
                                                       19930405
                                                                  199719
Priority Applications (No Type Date): JP 9378349 A 19930405
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                           Main IPC
                                         Filing Notes
JP 6289644
                         G03G-009/08
               Α
JP 2597452
               В2
                       6 G03G-009/08
                                         Previous Publ. patent JP 6289644
Abstract (Basic): JP 6289644 A
         The toner contains a binder resin, having a plant-type wax and a
    biodegradable resin. The plant-type wax content is 5-50 wt. % to the
    binder resin.
         USE/ADVANTAGE - Used in electrophotography. The toner has good
    characteristics and is free from pollutants.
         Dwq.0/0
Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; CONTAIN; BIND; RESIN; PLANT; TYPE; WAX; BIODEGRADABLE; RESIN; POLLUTION; FREE Derwent Class: A89; G08; P84; S06
International Patent Class (Main): G03G-009/08
International Patent Class (Additional): G03G-009/087
File Segment: CPI; EPI; EngPI
Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-A06; G06-G05
Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1
Polymer Indexing (PS):
  <01>
  *001* 017; P0000
*002* 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; в9999 в3021 в3010;
         B9999 B4535; B9999 B4488 B4466
```

1129

THIS PAGE BLANK (USPT)

1 11 20%

(19)日本国特新庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号

特開平6-289644

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51) Int.CL⁶

識別記号 庁内整理番号 FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08 9/087

G 0 3 G 9/08

365

321

請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特蘭平5-78349

(22)出顧日 平成5年(1993)4月5日

(71)出題人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品工場内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 生分解可能で自然環境に悪影響を及ばすこと がなく、かつトナーとしての諸特性を満足できるのはも ちろん、特に複写機の消費電力を低減できる電子写真用 トナーを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結 着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを含有し、 前配植物系ワックスが、前配結着樹脂中に5重量%以上 50重量%以下添加されていることを特徴とする。

•

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂が植物系ワックス と、生分解性樹脂とを含有し、前記植物系ワックスが、 前配結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加され ていることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 前配植物系ワックスの溶融開始温度が8 0℃以下であることを特徴とする防水項1記載の電子写 真用トナー。

【請求項3】 前記植物系ワックス中のろうエステル成 分が93重量%以上であることを特徴とする請求項1記 10 に使用されているトナーの組成を以下に示す。 載の電子写真用トナー。

結着樹脂(ただしワックスを2~3重量%含有する場合がある)

着色剤、磁性体など 荷葉制御剤

【0004】上記組成から判るように、結着樹脂はトナ 一の大部分を占めている。そのため結着樹脂の物性が、 トナーの物性に大きく影響する。つまり、結着樹脂の物 性を制御することにより、トナーの物性を制御すること ができる。従来結着樹脂の大部分をなす樹脂としては、 スチレンーアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル 横脂、エポキシ横脂、オレフィン系樹脂等が使用されて

【0005】結着樹脂にはワックスが含有されているこ とが多い。このワックスは、オフセット防止、および着 色剤の分散性を向上させるため含有されており、最も一 般的に使用されているワックスは合成炭化水素系ワック スや石油から精製されるワックスである。この例として は、ポリプロピレン、ポリエチレン。パラフィン、マイ クロクリスタリン等を挙げることができる。ワックスの 30 溶融開始温度とトナーの溶融開始温度とは、加成性が成 り立つため、ワックスの溶融開始温度は低いほど、トナ 一の定着温度を下げることができる。一般的な合成炭化 水素系や、石油系ワックスの溶融開始温度は、約100 ℃~150℃である。

【0006】着色剤に関しては、通常の白黒複写用には カーポンプラックの微粒子が使用されている。その他に は、荷電制御をかねて、ニグロシン、またはスピリット ブラックを使用する場合もある。

【0007】電荷制御剤はトナーの電荷を制御するため 40 に含有されており、(+)トナー用と、(-)トナー用 とに大別することができる。 (+) トナー用には、電子 供与性を有する染料が主として使用されている。例え ば、アジン化合物、ナフテン酸、四級アンモニウム塩、 アルキルアミド等を例示することができる。(-)トナ 一用には電子授与性を有する有機錯体が好ましく、アゾ 金属鮮体等を例示できる。

[0008]

1950

【発明が解決しようとする課題】昨今、地球環境保護の 問題が叫ばれており、廃棄物に対する安全性が問題とな 50

*【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は電子写真用トナーに関す るものであり、特に熱ロール定着用電子写真用トナーに 関するものである。

2

[0002]

【従来の技術】従来より広く使用されている熱ロール定 着用電子写真用トナーは、結着樹脂、ワックス、着色 剤、荷電制御剤等から構成されている。従来最も一般的

[0003]

45~96 重量%

5~50 重量%

1~5 重量%

ってきている。特にプラスチック廃棄物問題を解決する ため、イタリアでは、1987年以降、非分解性のショ ッピングパック1枚につき100リラの課税を実施して いる。さらに1991年以降は、ショッピングパックお よびボトルは生分解性を有する材料で製造しなければな らないとした法律が公布されている。他の欧州諸国やア メリカ各州では、プラスチックの使用規制や分解性高分 子への転換に関する法案が検討されている。

【0009】そうした中で、生分解性樹脂の開発が盛ん に行われており、医用材料に関してはかなり実用化例が ある。また、農業分野でもマルチファイルや除放性農 薬、肥料、園芸資材等実用化されている。レジャー分野 では釣り糸、釣り用品、ゴルフティ等を例示できる。さ らに、日用品包装材料など一部生活用品の容器等に実用 化されている。

【0010】当然のことながら、印刷物を廃棄する際、 または電子写真プロセスで出る廃トナーの処理等につい ても問題となってきており、廃棄上問題のないトナーが 求められている。また、環境保護と並んで、エネルギー 保護という観点からも複写機の消費電力を低減できるト ナーが求められている。

【0011】つまり、上記の昨今の背景からして電子写 真用トナーには、

①燃焼時に有毒ガスを発生することがなく、

②埋め立てられたり、自然環境に散逸された場合、最終 的に分解されて蓄積することがなく、

③分別回収された場合、コンポスト化処理およびモノマ 一化処理が容易であり、

④権写機の消費電力を低減できる、つまり低温で定着可 飲である。

というような特性が求められている。しかしながら、前 述の従来技術により得られるトナーでは、これらの品質 要求を同時に満足するものがなかった。

[0012]

【発明の目的】本発明は上記事情に鑑みてなされたもの

3

であり、生分解可能で自然環境に悪影響を及ぼすことが なく、かつトナーとしての精特性を満足できるのはもち ろん、特に複写機の消費電力を低減できる電子写真用ト ナーを提供することを目的とする。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを少なくとも含有し、前配植物系ワックスを、前配結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加することにより前配目的を達成した。さらに、本発明の電子写真用トナ 10一は、上配植物系ワックスとして、溶酸開始温度が80℃以下である植物系ワックスを使用することにより前記目的を達成した。

【0014】前配のトナーに必要な特性①から③を満たすには、トナーの主成分である結着樹脂の材料に生分解可能な樹脂を使用すればよいということは容易に考えられる。

【0015】そこで本発明者らは、まず生分解性樹脂についての研究を行った。生分解性に及ぼす因子としては、主額に脂肪族エステル結合、グルコシド結合、エー 20 テル結合、およびペプチド結合を有するものが微生物分解を受け易いことから、生分解性樹脂として使用できる樹脂を以下に示す通り選択し、①から④に大別した。

【0016】①微生物生産のポリエステルこの例としては、 β ーヒドロキシ酪酸、および β ーヒド

ロキシ吉草酸(ICI社製)を挙げることができる。これらのポリエステルは、農産物原料を出発物質として、 土壌菌の一種である水素細菌(Alcaligenes entrophs) で糖発酵させることにより得られる。

【0017】②植物や動物由来の天然高分子材料 この例としては、以下に示す高分子材料を例示すること

ができる。 ・熱可塑性酸ぶん

73.27

- ・セルロース・キトサン系高分子材料
- ・プルラン・キトサン系高分子材料
- ・アラピノガラクタン

【0018】③生分解可能な合成高分子材料 この高分子材料はさらに1)から4)に大別することが できる。

1) 低分子量の脂肪族ポリエステル、およびコポリエス 40 テル

この例としては、ポリ ϵ - カプロラクトン、ポリ ϵ - メチル- δ - パレロラクトン、およびポリエチレンアジベート等を挙げることができる。これらの高分子材料は、以下に示す方法により合成することができる。

- ・ジオールとジカルボン酸との脱水縮合反応
- ・環状エステル (ラクトン) の高温無触媒重合
- ・低分子量のアルキレンジグリコール存在下での重合
- ・酵素を用いる関環重合等

【0019】2)高分子量の脂肪族ポリエステル、およ 50 り、保存安定性に問題が生じた。

びコポリエステル

この何としては、ポリグリコリド、ポリラクチド類、コポリ(グリコリド/ラクチド)、ポリεーカプロラクトン等を挙げることができる。これらの高分子材料は、環状ジエステル(グリコリド、ラクチド)やラクトン類を、有機金属系触媒(例えば、アルミニウム、亜鉛、スズ等を含む有機触媒)を用いて開環重合することにより得られる。

【0020】3) コポリエステルエーテル

- この高分子材料は、以下に示す方法により合成することができる。
 - ・環状エステルエーテルの関環重合
 - 環状エーテルと、環状エステルとの開環重合
 - ・ポリエーテルオリゴマーによる環状エステルの関環重 合
 - ・テレケリックオリゴマー間の開環重合 【0021】4)コポリエステルアミド この高分子材料は、以下に示す方法により合成すること ができる。
- 20 ・現状エステルアミドの関環重合と、共重合
 - ・環状エステルと、環状アミドとの共重合
 - ・アミノアルコールとジカンルボン酸、または両末端に カルボキシル基を有するポリエステルオリゴマーとジア ミンとの縮重合
 - ・ポリエステルと、ナイロンとの高分子間反応

【0022】④上記高分子材料の混合物、または複合化 合物

【0023】本発明の電子写真用トナーの生分解性樹脂として好ましい樹脂を上記のように選択、大別した後、30 従来のトナーに含有されている結着樹脂中の樹脂を、これらの生分解性樹脂で置き換えてトナーを形成した。得られたトナーは、粉砕性が悪く、所望の粒径を得ることができず、トナーとして使用できるものではなかった。さらに、定着性に乏しく実用に耐え得るものではなかった。

【0024】そこで、本発明者らは生分解樹脂を用いたトナーの定着性、および粉砕性を改良すべく、研究を行った。その結果、従来結着樹脂に含有されていた合成炭化水来系や石油系ワックスを植物系ワックスに代えることにより、粉砕性を改善できることを見いだした。

【0025】つぎに、結着樹脂に含有される植物系ワックスの好ましい量を求めるべく実験を行った。その結果、結着樹脂中に植物系ワックスが5重量%以上50重量%以下の範囲で含有されているトナーは、実用化可能であるということが判った。植物系ワックスの含有量が5重量%未満であると、微粉化のための粉砕性が得られなかった。また、50重量%より多いと、ワックスと生分解性樹脂との相溶性に問題が生じ、両者が不均一に混在してしまう。その結果、トナーの帯電特性が低下したり、保存安定性に問題が生じた。

【0051】 (比較例3) トナー粒子の組成を以下の通 り変えた(ライスワックス6部混入する代わりに、通常 使用している合成炭化水素系ワックスであるポリプロピ*

*レンを3部混入した)以外は、実施例1と同様の操作を 行った。

10

・結着樹脂

・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体」

100部

(モノマー組成:20:80)

・カーポンプラック

"6.5部

(三菱化成工業社製、商品名:MA-100)

・帯電制御剤

2部

(Hoechst社製、商品名: NX VP434)

・ポリプロピレン

3部

(三祥化成工業社製、商品名:ビスコール330P)

【0052】この結着樹脂中に含まれているライスワッ クスの割合は、0.00重量%である。

【0053】ついで、複写機(シャーブ社製、商品名: SF9800) に、実施例1から3、および比較例1か ら3で得られた電子写真用トナーを充填してコピーする ことにより、得られたトナーの定着性を検討した。その 結果、実施例1、2、3で得られたトナーの定着性は良 好であった。しかし、比較例1で得られたトナーは全く 20 できた。 定着しなかった。比較例2で得られたトナーにより現像 された用紙は、定着された画像を擦るとトナーが取れる 状態であり、定着性は非常に悪かった。比較例3で得ら れたトナーの定着性も満足のいくものではなかった。

【0054】さらに、生分解性を調べるため、得られた トナーを厚さ約50μmのフィルム状に溶融成形し、2 5℃の土壌中に10週間放置した。その結果、実施例 1、2、および3で得られたトナーからなるフィルムは 殆ど形状が消失していた。しかし、比較例1、2、およ ま残っていた。

【0055】これらの実験結果から、結着樹脂中に含有 される植物系ワックス、つまりライスワックスは、5重 量%以上の範囲が好ましいことが判った。

【0056】本実施例の電子写真用トナーは、結着樹脂 としてライスワックスと、ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキ シ酪酸共
重合体とを含有している。トナーの主成分であ る結着樹脂が生分解可能であるので、本実施例の電子写 真用トナーは、自然環境に悪影響を及ぼすことがなかっ た。さらに、結着樹脂中にライスワックスが5重量%以 40 とができる。

上含有されているので、トナーを粉砕する際、所望の粒 径に粉砕することができた。また、植物系ワックスとし て、71.1℃という低い溶融開始温度を有するライス ワックスを使用しているので、結着樹脂の溶融開始温度 を下ることができた。したがって、本実施例の電子写真 用トナーは、トナーとしての路特性を満足できるのはも ちろん、定着温度が低く、特に複写機の消費電力を低減

[0057]

【発明の効果】本発明にかかる電子写真用トナーは、少 なくとも結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂と を含有している。このトナーの大部分を占める結着樹脂 は、生分解可能である。したがって、本発明の電子写真 用トナーは生分解可能であり、自然環境に悪影響を及ぼ すことがない。

【0058】本発明にかかる電子写真用トナーは、少な くとも結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを び3で得られたトナーからなるフィルムは形状がそのま 30 含有し、前記植物系ワックスが前記結着樹脂中に5重量 %以上50重量%以下添加されているので、優れた粉砕 性を有する。したがって、本発明の電子写真用トナー は、所望の粒径を有することができ、実用に耐え得る。

> 【0059】本発明にかかる電子写真用トナーには、溶 融開始温度が80℃以下である植物系ワックスが添加さ れているので、従来のトナーと比較して、トナーの溶融 開始温度が低い。したがって、本発明の電子写真用トナ ーを使用すれば、複写機の定着装置の温度を低温に維持 することができるので、複写機の消費電力を低減するこ

【手統補正書】

135%

【提出日】平成5年6月30日

【手統補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】結着樹脂にはワックスが含有されているこ

とが多い。このワックスは、オフセット防止、および着 色剤の分散性を向上させるため含有されており、最も一 般的に使用されているワックスは合成炭化水素系ワック スや石油から精製されるワックスである。この例として は、ポリプロピレン、ポリエチレン、パラフィン、マイ クロクリスタリン等を挙げることができる。ワックスの 溶融開始温度とトナーの溶融開始温度とは、加成性が成

り立つため、ワックスの溶融開始温度は低いほど、トナーの定着温度を下げることができる。一般的な合成炭化水素系や、石油系ワックスの溶融開始温度は、約100 ℃~150℃である。

【手統補正2】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】0027 【補正方法】変更

" rest

【補正内容】

【0027】そのような溶融関始温度を有する植物系ワックスとしては、ライスワックス、水添ホホバ油ワックス、木ロウ、キャンデリラワックス、カルナウパワックス等を例示することができる。また、これらの天然植物系ワックスが、不純物を含有しているため溶融開始温度が80℃以上と高くなっている場合、精製の度合を調整することによって80℃以下にすることもできる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ue#